

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-168733

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/06	R		
C 0 1 B	3/32	A		
	3/38			
	3/56	Z		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

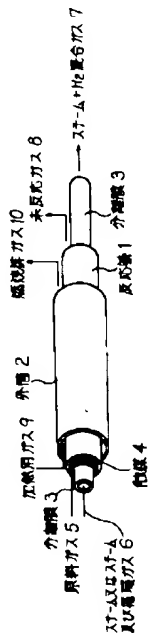
(21) 出願番号	特願平3-63221	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月27日	(72) 発明者	今井 哲也 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72) 発明者	黒田 健之助 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素の製造方法及び装置並びに供給方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに燃料電池への水素の供給方法に関する。

【構成】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより水素を生成させ、生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させて水蒸気に同伴させて系外に取出すようにした燃料電池用水素の製造方法及び同装置であり、上記方法及び装置で得た水蒸気同伴水素を燃料電池の水素極に供給する方法である。



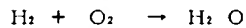
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、水蒸気に同伴させて水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

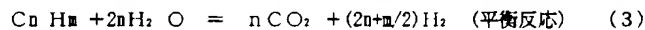
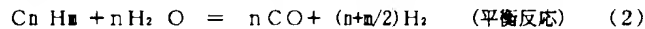
【請求項2】 炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出す水蒸気供給手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項3】 水蒸気供給手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項4】 未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有する\*



この水素製造方法としては石油、天然ガス等の炭化水素のスチームリフォーミング法がある。これは触媒層中で※



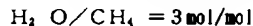
【0003】これらの反応は触媒層中で生じ、反応速度及び転化率は触媒層中の各ガス成分の分圧の影響を大きく受ける。従来方法では生成ガス全体を触媒層から系外に除去するのみであるから化学平衡状態までしか反応は進まないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記反応(2)、

(3)は、大きな吸熱を伴う反応で、熱力学平衡上、転★

メタンのスチームリフォーミング反応におけるメタンの平衡転化率



圧 力	温 度		
	500℃	600℃	700℃
1 kg/cm <sup>2</sup> abs.	44%	77%	97%
5	24%	46%	75%
10	19%	35%	60%

【0005】また従来方法では、触媒層から得られる。

ガスには表2に示す熱力学平衡濃度に近いCOが生成す 50 【表2】

\*リフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、水蒸気供給手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項5】 請求項2～4のうちのいずれかの水素分離機能膜部から取出される水蒸気同伴水素ガスを燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【請求項6】 燃料電池の水素極出口ガスを水素分離機能膜部に循環することを特徴とする請求項5記載の燃料電池への水素の供給方法。

【請求項7】 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする請求項5記載の燃料電池への水素の供給方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに同水素の燃料電池への水素の供給方法に関し、特に200℃以下で作動する燃料電池に有利に適用し得る方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は水素と酸素との反応により発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。

(1)

※原料ガスとスチームとを反応させる方法である。主要な反応は以下の通りである。

(2)

(3)

30★転化率を高くするためには通常700℃以上の高温にする必要がある。前記反応(2)、(3)の代表例として、メタンのスチームリフォーミング反応における平衡転化率を下記の表1に示す。表1に示すように圧力1 kg/cm<sup>2</sup> abs.の場合、700℃でメタンの平衡転化率は97%であるが、圧力を高くすると平衡転化率は低くなるので、反応温度をさらに高くする必要がある。

【表1】

3  
メタンのスチームリフォーミング反応における平衡CO濃度 (ドライベース)  
4  
圧力  $\text{kg/cm}^2 \text{ abs.}$ ,  $\text{H}_2/\text{O}/\text{CH}_4 = 3 \text{ mol/mol}$

反応温度 (°C)	500	600	700	800	900
平衡CO濃度 (mol%)	2.1	7.8	13.1	15.6	17.4

【0006】一方、200℃以下で作動する燃料電池においては、電極の白金などの触媒がCOにより被毒されるため、該燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は1%以下にする必要がある。200℃以下で作動する燃料電池としては150℃～200℃で作動するリン酸型燃料電池、100℃以下で作動する固体高分子膜型、アルカリ型燃料電池などがある。特に100℃以下で作動する燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は10ppm以下にする必要があると言われている。

【0007】前述したように従来の方法では触媒層から得られるガスのCO濃度は通常10%以上であり、上記燃料電池に供給する場合COを除去しなければならないなどの問題点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は

(1)炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、水蒸気に同伴させて水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【0009】(2)炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出す水蒸気供給手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0010】(3)水蒸気供給手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0011】(4)未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、水蒸気供給手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0012】(5)上記(2)～(4)のうちのいずれかの水素分離機能膜部から取出される水蒸気同伴水素ガ

スを燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【0013】(6)燃料電池の水素極出口ガスを水素分離機能膜部に循環することを特徴とする上記(5)記載の燃料電池への水素の供給方法。

【0014】(7)燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする上記(5)記載の燃料電池への水素の供給方法。である。

【0015】

【作用】本発明により下記の作用が奏される。

(1)生成ガス中の $\text{H}_2$ を選択的に分離・除去することにより、スチームリフォーミング反応の速度、すなわち $\text{H}_2$ の生成速度が増大する。(2)選択的に透過された $\text{H}_2$ の同伴ガスとしてスチームを使用し、透過側の水素分圧を下げることにより分離膜の水素透過速度を増大させる。(3)分離膜を透過するガスは水素のみであるので、200℃以下で作動する燃料電池にそのまま供給できる。また同伴ガスとしてスチームを使用するので、冷却により凝縮させる方法などによりスチームの分圧を容易に制御することができる。(4)燃料電池として固体高分子膜型燃料電池を使用する場合、燃料電池に供給する水素含有ガスを加湿する必要がある。本発明では同伴ガスとしてスチームを使用するので、加湿装置が不要である。(5)燃料電池の水素極出口ガスを循環使用することによって燃料電池の効率が向上する。

【0016】以下、本発明方法を実施する装置の概要を説明する。図1は本発明方法を実施する装置の要部(メンブレンリアクタ)の概略図で、1は反応管、2は外筒、3は分離膜、4は触媒、5は原料ガス(スチームリフォーミング反応原料ガス)、6はスチーム又はスチーム及び循環ガス、7はスチームと $\text{H}_2$ ガスの混合ガス、8は未反応ガス、9は加熱要ガス、10は燃焼排ガスである。

【0017】反応管1内の分離膜3と区切られた空間には触媒4が充填されており、この触媒4充填部に原料ガス5が供給され前記反応(2)、(3)を行わせる。反応の進行に伴い発生した $\text{H}_2$ は分離膜3を透過し分離膜3内の空間に至り、ここに供給されるスチーム又はスチーム及び循環ガス6により系外にスチーム+ $\text{H}_2$ 混合ガス7として取出される。分離膜3を通して触媒4充填層から水素が系外に取り出されるので、反応(2)、

(3)は右側に進行し熱力学平衡転化率以上の転化率が得られる。

5

【0018】触媒4充填部から排出される未反応ガス8は別に設置する燃焼器又は反応管1と外筒2の間の空間に循環供給され、ここで燃焼させることによって燃焼熱を発生させ、この熱によって触媒4充填部の加熱に用いた後、該ガスは燃焼排ガス10となって系外に排出される。

【0019】上記構成の装置に使用できる分離膜3としては水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚100 $\mu$ m以上のPdを含有する合金膜又は多孔体に膜厚50 $\mu$ m以下のPdを含有する薄膜をコーティングしたものが用いられる。Pdを含有する膜はPd100%又はPdを10重量%以上含有する合金をさし、Pdを10重量%以上含有する合金としてはPd以外にPt, Rh, Ru, IrなどのVIII族元素、Cu, Ag, AuなどのIb族元素を含有するものをさす。上記膜以外にV(バナジウム)を含有する合金膜、例えばNi-Cr-V合金にPdをコーティングした膜などが用いられる。また上記多孔体としてはセラミックス製多孔体または金属多孔体が用いられる。これらの多孔体にPd又はVを含有する薄膜をコーティングする方法としてはメッキなどの液相法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、気相化学反応法(CVD)などの気相法が用いられる。

【0020】触媒としては第VIII族金属(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等)を含有する触媒が好ましく、Ni, Ru, Rhを担持した触媒又はNiO含有触媒が特に好ましい。

【0021】

【実施例】

(例1)本発明の一実施例を図2によって説明する。CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O等の原料ガス5は触媒4充填部に供給されてスチームリフォーミング反応によりH<sub>2</sub>を生成する。生成ガス中のH<sub>2</sub>は分離膜3により選択的に分離・除去されて触媒4充填部から反応系外に抜き出され、スチーム又はスチーム及び循環ガス6に同伴されてスチーム+H<sub>2</sub>混合ガス7となって燃料電池12に供給される。

【0022】燃料電池12内ではH<sub>2</sub>と空気13中のO<sub>2</sub>が反応してH<sub>2</sub>Oを生成する。燃料電池ではH<sup>+</sup>イオン又はOH<sup>-</sup>イオンの移動に伴う電子の移動を電流として取り出す。H<sub>2</sub>の大半を燃料電池12で消費した後のガス6は再度分離膜3内に循環使用される。

【0023】一方、スチームリフォーミング反応で未反応のCH<sub>4</sub>等の未反応ガス8は外筒2に供給され、別途外部から導入される空気14により燃焼して燃焼熱を発生する。この燃焼熱をスチームリフォーミング反応の反応熱として使用する。

【0024】図2に示したフローに従って、下記のような具体的条件で水素を製造し、燃料電池の発電を行った。

【0025】(1)装置寸法

6

分離膜3 : 外径10mm(内径7mm)×長さ600mm

反応管4 : 外径27.2mm(内径23.2mm)×長さ550mm

外筒2 : 外径42.7mm(内径38.7mm)×長さ550mm

【0026】(2)分離膜

東芝セラミックス(株)製セラミックフィルターMEMBRALOX(外表面細孔径:約0.2 $\mu$ m)にPd及びAgをメッキし800℃で5時間合金化処理を行い、Pd:Ag=75:25(重量比)の合金膜10 $\mu$ mをコーティングしたパイプ。

【0027】(3)触媒

①メタンのスチームリフォーミング触媒

NiO 70重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28重量%、グラファイト2重量%の組成を有する平均粒径1mmの触媒150mlを反応管1と分離膜3の間(図1の触媒4充填部)に充填する。

②燃焼触媒

Pdを5g/l含有する平均粒径1.5mmの触媒350mlを反応管1と外筒2の間に充填する。

【0028】(4)ガス流量及び温度

①原料ガス5 : CH<sub>4</sub> : 28Nl/h, H<sub>2</sub>O : 85Nl/h、温度:500℃

②スチーム6 : スチーム:54Nl/h

③燃焼用空気14 : 340Nl/h、温度:350℃

④燃料電池用空気13 : 350Nl/h、温度:60℃

【0029】(5)燃料電池

固体高分子膜型燃料電池

①電極面積 70cm<sup>2</sup>、5セル

②温度 85℃

以上の条件で試験を行った結果、以下の性能が確認された。

【0030】(1)メンブレンリアクタまわりのマスバランス

①触媒層4出口の未反応ガス8のガス流量86Nl/h

ガス温度 : 540℃

ガス組成(mol%) : H<sub>2</sub> : 24%, CO : 6%, CO<sub>2</sub> : 23%, CH<sub>4</sub> : 4%, H<sub>2</sub>O : 43%

②上記ガスと空気14を混合後、燃焼させた触媒層の温度

最高880℃、燃焼排ガス10の温度590℃

③分離膜3の出口のスチームとH<sub>2</sub>混合ガス7

ガス温度 : 520℃

ガス流量 : スチーム:70Nl/h, H<sub>2</sub> : 72Nl/h

50 【0031】(2)燃料電池まわりのマスバランス

## ① 水素極

入口ガス

スチーム: 70 Nl/h, H<sub>2</sub>: 72 Nl/h

出口ガス

スチーム: 10 Nl/h, H<sub>2</sub>: 27 Nl/h

## ② 空気極

入口ガス

N<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 73.5 Nl/h

出口ガス

N<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 51 Nl/h, H<sub>2</sub> 10

O: 105 Nl/h

## ③ 燃料電池の性能

電圧 3.5 V、電流 21.4 A、得られた電力  
75 W

【0032】(例2)

## (A) 分離膜

外表面細孔径3 μmの金属多孔体の表面にPdとAgの合金を膜厚10 μm蒸着したパイプ。

## (B) ガス流量

① 図2において分離膜3内のガス流れを逆にし、向流にする(すなわち、原料ガス5側からH<sub>2</sub>混合ガス7を取り出す。)

## ② スチーム及び循環ガス6のガス流量

スチーム: 100 Nl/h (スチーム供給ライン15の流量91 Nl/h)、H<sub>2</sub>: 28 Nl/h

以上の条件以外は例1と同じ条件で試験を行った結果、以下の性能が確認された。

【0033】(1) メンブレンリアクタまわりのマスバランス

① 触媒層4出口の未反応ガス8のガス流量85 Nl/h 30

ガス温度: 550℃

ガス組成(mol %): H<sub>2</sub>: 23%, CO: 6%, CO<sub>2</sub>: 22%, CH<sub>4</sub>: 5%, H<sub>2</sub>O: 44%

② 上記ガスと空気14を混合後、燃焼させた触媒層の温度

最高890℃、燃焼排ガス10の温度600℃

③ 分離膜3出口のスチームとH<sub>2</sub>混合ガス7

ガス温度: 530℃

ガス流量: スチーム: 100 Nl/h, H<sub>2</sub>: 95 40  
Nl/h

【0034】(2) 燃料電池まわりのマスバランス

## ① 水素極

入口ガス

スチーム: 100 Nl/h, H<sub>2</sub>: 95 Nl/h

出口ガス

スチーム: 9 Nl/h, H<sub>2</sub>: 28 Nl/h

## ② 空気極

入口ガス

N<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 73.5 Nl/h

出口ガス

N<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 40 Nl/h, スチーム: 158 Nl/h

## ③ 燃料電池の性能

電圧 3.2 V、電流 32.2 A、得られた電力  
103 W【0035】(例3) 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環した場合の燃料電池の水素極まわりのマスバランスを図3により説明する。図3のような水素極まわりのマスバランスにおいて、空気極入口ガスがN<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 73.5 Nl/h、空気極出口ガスがN<sub>2</sub>: 276.5 Nl/h, O<sub>2</sub>: 44.5 Nl/h, H<sub>2</sub>O: 123 Nl/hの時、燃料電池の性能としては電圧3.5 V、電流: 27.5 A、得られた電力: 96 Wであった。

【0036】以上、本発明の主な実施例をあげて本発明の効果を立証したが、他の実施例はこれら実施例の効果より自明であるので省略する。

【0037】

## 【発明の効果】

(1) 触媒を充填した反応管内にスチームリフォーミング反応原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側にスチームを流入させて分離膜を透過した水素をスチームに同伴させて系外に排出することにより、平衡転化率以上のメタン転化率を得るとともに高純度の水素を得ることができる。

(2) 上記方法で得られた水素含有ガスを燃料電池に供給することにより、効率良く電力を得ることができる。

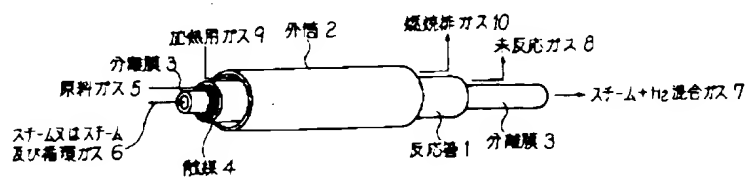
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する装置の要部の概略図

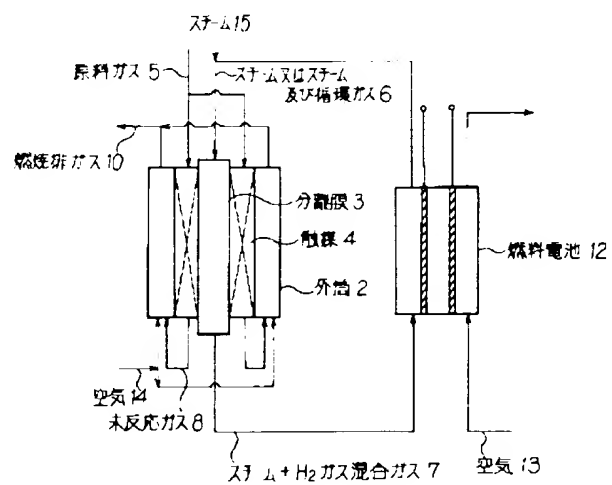
【図2】本発明の一実施例の説明図

【図3】本発明の一実施例のマスバランスの説明図

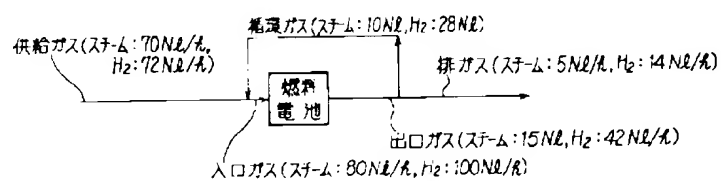
【図1】



【図2】



【図3】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-168733

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl. H01M 8/06  
C01B 3/32  
C01B 3/38  
C01B 3/56

(21)Application number : 03-063221

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 27.03.1991

(72)Inventor : IMAI TETSUYA

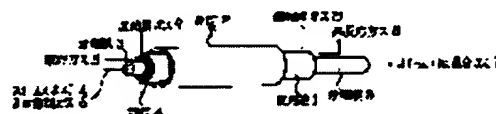
KURODA KENNOSUKE

## (54) MANUFACTURE OF HYDROGEN FOR FUEL CELL, DEVICE THEREFOR AND HYDROGEN SUPPLY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To supply high-purity hydrogen, and improve power generation efficiency by supplying hydrogen generated by steam reformation through a hydrogen separation function film to take the hydrogen out of a system as it follows steam.

CONSTITUTION: Catalyst 4 is filled in a space separated from a separation film 3 in a reactor tube 1, and material gas 5 is supplied to a catalyst 4 filled part, where steam reformation reaction is performed. Next, H<sub>2</sub> generated in accordance with procedure of the reaction passes through the film 3 to exist in the space inside the film 3, and it is taken out of a system by steam or steam and circulation gas 6 supplied here as steam/H<sub>2</sub> mixed gas 7. In this case, hydrogen is thus taken out of the system from the catalyst 4 filled layer through the film 3, so an invert ratio which is more than a thermodynamic equilibrium invert ratio can be provided. High-purity hydrogen can thus be obtained, and by supplying obtained hydrogen-including gas to a fuel cell, power can be provided at a favorable efficiency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2955040

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office